

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-222006

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 D 249/04				
A 0 1 N 43/647		8930-4H		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 19 頁)

(21)出願番号 特願平4-26522

(22)出願日 平成4年(1992)2月13日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 岸田 博

兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 首藤 晶

兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 坂本 典保

兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

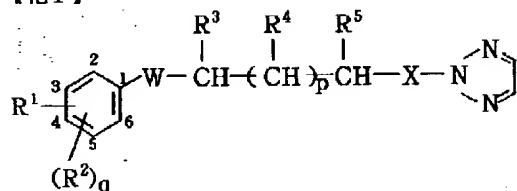
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 1, 2, 3-トリアゾール誘導体、その製造法、その中間体およびそれを有効成分として含有する有害生物防除剤

(57)【要約】

【構成】 一般式 化1

【化1】



(式中、R¹ は式-Y-C₆H_(6-r)(R⁶)_rで示される基または式-Z-R⁷で示される基を表し、R² は水素原子等を表し、R³、R⁴ およびR⁵ は独立して水素原子等を表し、R⁶ は水素原子等を表し、R⁷ は炭素原子3~8個のハロゲン原子で置換してもよいアルキル基等を表し、Wは酸素原子等を表し、Xは酸素原子等を表し、Yは酸素原子等を表し、Zは酸素原子等を表し、pは0~2の整数を表し、qは1~2の整数を表し、rは1~5の整数を表す。)で示される1, 2, 3-トリアゾール誘導体、その製造法、その中間体およびそれを有効成分として含有する有害生物防除剤。

【効果】 半翅目害虫、鱗翅目害虫、双翅目害虫、鞘翅目害虫、網翅目害虫、総翅目害虫、直翅目害虫、膜翅目害虫、隠翅目害虫、シラミ目害虫、等翅目害虫等に対し、優れた防除効力を有し、害虫防除剤として種々の用途に供し得る。

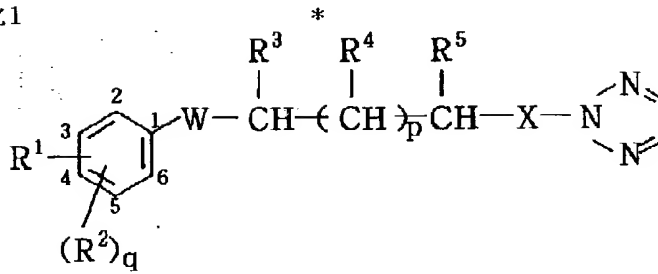
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 化1

*【化1】

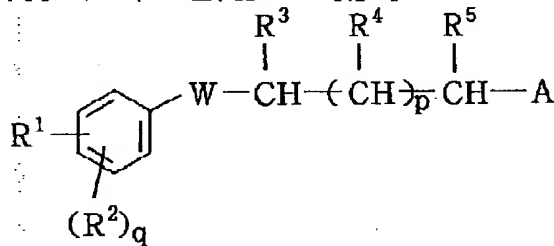


〔式中、 R^1 は式 $-\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_{(5-r)}(\text{R}^6)_r$ で示される基または式 $-\text{Z}-\text{R}^7$ で示される基を表し、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子または炭素原子1～3個のアルキル基を表し、 R^3 、 R^4 および R^5 は独立して水素原子またはメチル基を表し、 R^6 は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子1～3個のハロゲン原子で置換してもよいアルキル基、炭素原子1～3個のハロゲン原子で置換してもよいアルコキシ基、炭素原子1～3個のハロゲン原子で置換してもよいアルキルチオ基、シアノ基またはニトロ基を表し、 R^7 は炭素原子3～8個のハロゲン原子で置換してもよいアルキル基、炭素原子3～8個のハロゲン原子で置換してもよいアルケニル基、炭素原子3～8個のハロゲン原子で置換してもよいアルキニル基、全※

炭素原子3～8個のハロゲン原子で置換してもよいアルコキシアルキル基、炭素原子3～8個のハロゲン原子で置換してもよいシクロアルキル基または炭素原子4～9個のハロゲン原子で置換してもよいシクロアルキルアルキル基を表し、 W は酸素原子または硫黄原子を表し、 X は酸素原子または単結合を表し、 Y は酸素原子、硫黄原子、式 $-\text{NH}-$ で示される基またはメチレン基を表し、 Z は酸素原子、硫黄原子または単結合を表し、 p は0～2の整数を表し、 q は1～2の整数を表し、 r は1～5の整数を表す。〕で示される1, 2, 3-トリアゾール誘導体。

【請求項2】一般式 化2

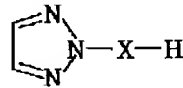
【化2】



〔式中、 R^1 は式 $-\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_{(5-r)}(\text{R}^6)_r$ で示される基または式 $-\text{Z}-\text{R}^7$ で示される基を表し、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子または炭素原子1～3個のアルキル基を表し、 R^3 、 R^4 および R^5 は独立して水素原子またはメチル基を表し、 R^6 は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子1～3個のハロゲン原子で置換してもよいアルキル基、炭素原子1～3個のハロゲン原子で置換してもよいアルコキシ基、炭素原子1～3個のハロゲン原子で置換してもよいアルキルチオ基、シアノ基またはニトロ基を表し、 R^7 は炭素原子3～8個のハロゲン原子で置換してもよいアルキル基、炭素原子3～8個のハロゲン原子で置換してもよいアルケニル基、炭素原子3～8個のハロゲン原子で置換してもよいアルキニル基、全炭素原子3～8個のハロゲン原子で置換してもよいアルコキシアルキル基、炭素原子3～8個のハロゲン原子で置換してもよいシクロアルキル基または炭素原子4～9個のハロゲン原子で置換してもよいシクロアルキルアルキル基を表し、 W は酸素原子または硫黄原子を表し、 Y は酸素原子、硫黄原子、式 $-\text{NH}-$ で示される基または★50

★メチレン基を表し、 Z は酸素原子、硫黄原子または単結合を表し、 p は0～2の整数を表し、 q は1～2の整数を表し、 r は1～5の整数を表し、 A はハロゲン原子、メシルオキシ基またはトシルオキシ基を表す。〕で示される化合物と一般式 化3

【化3】



〔式中、 X は酸素原子または単結合を表す。〕で示されるトリアゾール系化合物とを反応させることを特徴とする請求項1記載の1, 2, 3-トリアゾール誘導体の製造法。

【請求項3】2-ヒドロキシ-2H-1, 2, 3-トリアゾール。

【請求項4】請求項1記載の1, 2, 3-トリアゾール誘導体を有効成分として含有することを特徴とする有害生物防除剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な1, 2, 3-トリアゾール誘導体、その製造法、その中間体およびそれを有効成分として含有する有害生物防除剤に関する。

【0002】

【従来の技術】これまでに多くの化合物が有害生物防除剤の有効成分として知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの化合物は、有害生物防除剤の有効成分として必ずしも*

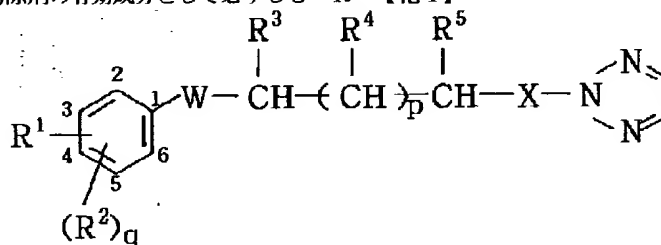
*常に充分なものであるとはいえない。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の状況に鑑み、よりすぐれた有害生物防除効果を有する化合物を見出すべく鋭意検討を重ねた結果、下記的一般式化4で示される1, 2, 3-トリアゾール誘導体が、きわめて高い幼若ホルモン様活性を有することを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、一般式化4

【0005】

【化4】



【0006】〔式中、 R^1 は式-Y-C₆H_(5-r) (R^6)_r で示される基または式-Z-R⁷ で示される基を表し、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子または炭素原子1~3個のアルキル基を表し、 R^3 、 R^4 および R^5 は独立して水素原子またはメチル基を表し、 R^6 は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子1~3個のハロゲン原子で置換してもよいアルキル基、炭素原子1~3個のハロゲン原子で置換してもよいアルコキシ基、炭素原子1~3個のハロゲン原子で置換してもよいアルキルチオ基、シアノ基またはニトロ基を表し、 R^7 は炭素原子3~8個のハロゲン原子で置換してもよいアルキル基、炭素原子3~8個のハロゲン原子で置換してもよいアルケニル基、炭素原子3~8個のハロゲン原子で置換してもよいアルキニル基、全炭素原子3~8個のハロゲン原子で置換してもよいアルコキシアルキル基、炭素原子3~8個のハロゲン原子で置換してもよいシクロアルキル基または炭素原子4~9個のハロゲン原子で置換してもよいシクロアルキルアルキル基を表し、Wは酸素原子または硫黄原子を表し、Xは酸素原子または単結合を表し、Yは酸素原子、硫黄原子、式-NH-で示される基またはメチレン基を表し、Zは酸素原子、硫黄原子または単結合を表し、pは0~2の整数を表し、qは1~2の整数を表し、rは1~5の整数を表す。〕で示される1, 2, 3-トリアゾール誘導体（以下、本発明化合物と記す。）、その製造法、その中間体およびそれを有効成分として含有する有害生物防除剤を提供するものである。

【0007】本発明化合物は、大部分の従来の殺虫剤とは著しく異なり、昆虫に対してすぐれた幼若ホルモン様活性を有する。すなわち、成虫への変態の阻害、卵のふ化の阻害および成虫の不妊化などの作用を示す。この結果、本発明化合物は、既存の殺虫剤に抵抗性の発達した害虫類も含めて、種々の害虫、すなわち農林園芸害虫、※50

※貯穀害虫および衛星害虫等に対して、主として、成長調節剤、不妊化剤、殺卵剤あるいは増殖抑制剤として作用し、高い防除効果を示す。

【0008】一般式化4で示される本発明化合物において R^2 、 R^6 で表されるハロゲン原子とは、フッ素原子、塩素原子および臭素原子であり、 R^2 で表される炭素原子1~3個のアルキル基とはメチル基、エチル基、n-プロピル基およびイソプロピル基であり、 R^6 で表される炭素原子1~3個のハロゲン原子で置換してもよいアルキル基とは、たとえば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-トリフルオロエチル基、2-クロロエチル基、3-フルオロプロピル基、2-フルオロプロピル基、3-クロロプロピル基、3-ブロモプロピル基等であり、

【0009】 R^6 で表される炭素原子1~3個のハロゲン原子で置換してもよいアルコキシ基とは、たとえばメトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、プロモジフルオロメトキシ基、2-フルオロエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、3-フルオロプロポキシ基、2-フルオロプロポキシ基、2-クロロエトキシ基、3-クロロプロポキシ基、3-ブロモプロポキシ基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ基等であり、

【0010】 R^6 で表される炭素原子1~3個のハロゲン原子で置換してもよいアルキルチオ基とは、たとえばメチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、ジフルオロメチルチオ基、プロモジフルオロメチルチオ基、2-フルオロエチルチオ基、2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ基、3-フルオロプロピルチオ基、2-フルオ

ロプロピルチオ基、2-クロロエチルチオ基、3-クロロプロピルチオ基、3-ブロモプロピルチオ基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルチオ基等であり、
 【0011】R⁷ で表される炭素原子3~8個のハロゲン原子で置換してもよいアルキル基とは、たとえばn-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、イソブチル基、2-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2-エチルプロピル基、3-メチル-2-ブチル基、neo-ペンチル基、2-メチル-2-ブチル基、2-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2-エチルブチル基、3-ヘキシル基、3-メチル-2-ペンチル基、4-メチル-2-ペンチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2-メチル-2-ペンチル基、3-メチル-3-ペンチル基、2-メチル-3-ペンチル基、3, 3-ジメチル-2-ブチル基、3-フルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、3-クロロ-2-ブチル基、3-クロロプロピル基、2-クロロプロピル基、2, 3-ジクロロプロピル基、1, 3-ジクロロ-2-プロピル基、3-ブロモプロピル基、2-ブロモプロピル基、1-ブromo-2-プロピル基、2, 3-ジブromoプロピル基、4-フルオロブチル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-2-ブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル基、4-クロロブチル基、3-クロロブチル基、2, 3, 4-トリクロロブチル基、4-ブromoブチル基、3-ブromoブチル基、5-フルオロペンチル基、5-クロロペンチル基、5-ブromoペンチル基、6-フルオロヘキシル基、6-クロロヘキシル基、6-ブromoヘキシル基、7-クロロヘプチル基、8-クロロオクチル基等であり、

【0012】R⁷ で表される炭素原子3~8個のハロゲン原子で置換してもよいアルケニル基とは、たとえば、アリル基、2-メチルアリル基、1-メチル-2-プロペニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-エチル-2-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、2-エチル-2-ペンテニル基、2-ヘプテニル基、2-オクテニル基、2, 3-ジクロロアリル基、2, 3-ジブromoアリル基、2-クロロ-2-プロペニル基、3-クロロ-2-プロペニル基、2-ブromo-2-プロペニル基、2-クロロメチル-2-プロペニル基、2-クロロ-3-ブテニル基、3-クロロ-2-ブテニル基、4-クロロ-2-ブテニル基、4-ブromo-2-ブテニル基、2-クロロ-2-オクテニル基等であり、

【0013】R⁷ で表される炭素原子3~8個のハロゲン原子で置換してもよいアルキニル基とは、たとえば、2-プロピニル基、1-メチル-2-プロピニル基、1-エチル-2-プロピニル基、1-プロピル-2-プロピニル基、2-ブチニル基、1-エチル-2-ブチニル基、1-プロピル-2-ブチニル基、2-ペンチニル基、4-メチル-2-ペンチニル基、2-メチル-2-ペンチニル基、2-ヘキシニル基、3-ヘキシニル基、2-ヘプチニル基、2-オクチニル基、1-クロロ-2-プロピニル基、1-ブromo-2-プロピニル基、1-クロロ-2-ブチニル基、1-クロロ-2-ペンチニル基、1-クロロ-2-ヘキシニル基、1-クロロ-2-オクチル基等であり、

【0014】R⁷ で表される全炭素原子3~8個のハロゲン原子で置換してもよいアルコキシアルキル基とは、たとえば2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、エトキシメチル基、イソプロピルオキシメチル基、n-プロピルオキシメチル基、イソブチルオキシメチル基、2-イソプロピルオキシエチル基、2-メトキシプロピル基、2-メトキシブチル基、2-エトキシプロピル基、2-エトキシブチル基、2-メトキシ-2-メチルプロピル基、2-エトキシ-2-メチルプロピル基、2-ブチルオキシエチル基、2-ヘキシルオキシエチル基、2-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)エチル基、2-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)エチル基、2-ジフルオロメトキシメチル基等であり、

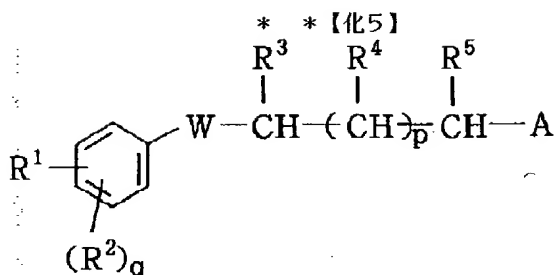
【0015】R⁷ で表される炭素原子3~8個のハロゲン原子で置換してもよいシクロアルキル基とは、たとえば、シクロプロピル基、シクロブチル基、1-メチルシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-エチルシクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-クロロシクロプロピル基、2, 2-ジフルオロシクロプロピル基、2, 2-ジクロロシクロプロピル基、3-クロロシクロヘキシル基、4-クロロシクロヘキシル基、1-クロロシクロヘキシル基等であり、

【0016】R⁷ で表される炭素原子4~9個のハロゲン原子で置換してもよいシクロアルキルアルキル基とは、たとえば、シクロプロピルメチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、2-シクロプロピルエチル基、2-シクロヘキシルエチル基、3-シクロヘキシルプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラメチルシクロプロピルメチル基、2, 2-ジクロロシクロプロピルメチル基、2, 2-ジクロロ-3, 3-ジメチルシクロプロピルメチル基等である。

【0017】一般式 化4で示される本発明化合物は、たとえば、以下の方法により製造することができる。

50 【0018】一般式 化5

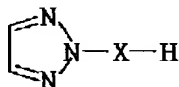
【0019】



【0020】〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 W 、 p 、および q は前記と同じ意味を表し、 A はハロゲン原子、メシルオキシ基またはトシルオキシ基を表す。〕で示される化合物と一般式 化6

【0021】

【化6】



【0022】〔式中、 X は前記と同じ意味を表す。〕で示されるトリアゾール系化合物とを反応させることによって製造することができる。本反応は、少なくとも当量以上の適当な塩基の存在下、反応に影響しない溶媒中で行うのが好ましい。

【0023】塩基としては、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ（土類）金属水酸化物類、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等のアルカリ（土類）金属水素化物類、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム tert. -ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム等のアルカリ（土類）金属炭酸塩類、ピリジン、トリエチルアミン、 N 、 N -ジエチルアニリン等の有機塩基類または、 n -ブチルリチウム等のアルキルリチウム化合物類等があげられる。

【0024】溶媒としては、たとえば、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、リグロイン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、 n -アロパノール、イソアロパノール、tert. -ブチルアルコール等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、 N 、 N -ジメチルホルムアミド、※

10※ N 、 N -ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ピリジン、ヘキサメチルホスホリックトリアミド等の非プロトン性極性溶媒、水等あるいはそれらの混合物があげられる。

【0025】反応温度は、通常、 -20°C から反応に使用する溶媒の沸点の範囲をとることができるが、 -5°C から反応に使用する溶媒の沸点までの温度がより望ましい。

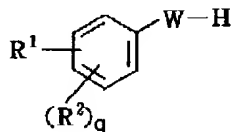
【0026】反応系中に、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド等の相間移動触媒を添加することにより、本反応の進行を円滑に行なうこともできる。

【0027】原料のモル比は任意に設定できるが、等モルまたはそれに近い比率で反応を行うのが好ましい。反応終了後の反応液は、有機溶媒抽出、濃縮等の通常の後処理を行い、目的の化合物を得ることができる。必要ならば、クロマトグラフィー、蒸留、再結晶等の通常操作によって精製することもできる。

【0028】本発明化合物の原料となる一般式 化5で示される化合物のうちで、 A がハロゲン原子を表す化合物は、一般式 化7

30 【0029】

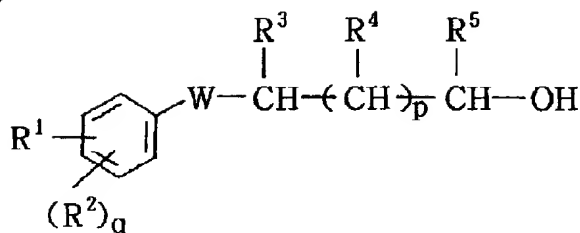
【化7】



【0030】〔式中、 R^1 、 R^2 、 W および q は前記と同じ意味を表す。〕で示される（チオ）フェノール系化合物から、たとえば、Org.Synth., I, 435(1932)等に記載される方法に準じて合成することができる。また、一般式 化5で示される化合物のうちで、 A がメシルオキシ基またはトシルオキシ基を表す化合物は、一般式 化8

【0031】

【化8】



【0032】〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 W 、 p および q は前記と同じ意味を表す。〕で示されるアルコール系化合物を経由して米国特許第4,943,586号に記載される方法に準じて合成することができる。一般式化8で示されるアルコール系化合物からはJ. Amer. Chem. Soc., 68, 2513(1946)、J. Org. Chem., 14, 706(1949)等に記載される方法に準じて、一般式化5で示される化合物のうちAがハロゲン原子を表す化合物を導くこともできる。

【0033】一般式化7で示される(チオ)フェノール系化合物は、市販される化合物から通常の方法により容易に合成することができる。

【0034】また、本発明化合物の原料となる一般式化6で示される1, 2, 3-トリアゾール系化合物のうち、Xが単結合で表される化合物は市販される化合物である。一方、一般式化6で示される1, 2, 3-トリアゾール系化合物のうち、Xが酸素原子で表される化合物は新規化合物であり、たとえば、以下の方法により製造することができる。

【0035】(製造法A) 1H-1, 2, 3-トリアゾールを塩基の存在下に脂肪族あるいは芳香族パーオキシカルボン酸と反応させることにより、製造する方法。該反応において用いられる塩基としては、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物類または炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩類をあげることができ、該塩基の存在モル比は1H-1, 2, 3-トリアゾール1モルに対して約1モル〜約20モルである。好ましくはアルカリ金属水酸化物類を1H-1, 2, 3-トリアゾール1モルに対して約1.5モル〜約10モルで存在させる。該反応は、1H-1, 2, 3-トリアゾールをパーオキシカルボン酸と反応させる前に、予め、前記の塩基を用いて1H-1, 2, 3-トリアゾールをアルカリ金属塩に変換しておくことが望ましい。なお、1H-1, 2, 3-トリアゾールのアルカリ金属塩生成反応は水または不活性有機溶媒中、約0℃〜約60℃で行われる。1H-1, 2, 3-トリアゾールと、パーオキシカルボン酸との反応は、一般に、水またはジエチルエーテル、ジソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム等の塩素系炭化水素類またはそれらの混合物中で行われ、好ましくは水を用いる。反応系中に、ベンジルトリ*50

*エチルアンモニウムクロリド、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド等の相間移動触媒を1H-1, 2, 3-トリアゾール1モルに対して約0.1モル〜約1モル存在させることにより、本反応の進行を円滑に行うこともできる。反応温度は、通常、約-10℃〜約90℃の範囲をとることができる。原料のモル比は任意に設定できるが、1H-1, 2, 3-トリアゾール1モルに対してパーオキシカルボン酸1〜2モルの比率で反応を行うのが好ましい。反応終了後の反応液は、有機溶媒抽出、濃縮等の通常の後処理を行い、目的の化合物を得ることができる。必要ならば、クロマトグラフィー、蒸留、再結晶等の通常操作によって精製することもできる。上記の反応で使用されるパーオキシカルボン酸は、通常の方法、たとえば、過酸化水素とカルボン酸クロリドまたはカルボン酸無水物を反応させることにより容易に発生させることができる。上記の反応において用いられるカルボン酸クロリドとしては、たとえば、塩化ベンゾイル、塩化m-クロロベンゾイル、塩化プロピオニル、塩化アセチル等であり、カルボン酸無水物としては、たとえば、プロピオン酸無水物、コハク酸無水物、フタル酸無水物等をあげることができる。また、上記の反応において用いられるパーオキシカルボン酸としては、たとえば、m-クロロ過安息香酸、過酢酸等をあげることができる。

【0036】(製造法B) 1H-1, 2, 3-トリアゾールを塩基の存在下にジアシルパーオキシドと反応させることにより製造する。該反応において用いられる塩基としては、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水素化ナトリウム、水素化カリウム等のアルカリ金属水素化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩等であり、該塩基の存在モル比は1H-1, 2, 3-トリアゾール1モルに対して約1モル〜約10モルである。該反応は、1H-1, 2, 3-トリアゾールをジアシルパーオキシドと反応させる前に、予め、前記の塩基を用いて1H-1, 2, 3-トリアゾールをアルカリ金属塩に変換しておくことが望ましい。なお、1H-1, 2, 3-トリアゾールのアルカリ金属塩生成反応は水または不活性有機溶媒中、約0℃〜約60℃で行われる。1H-1, 2, 3-トリアゾールとジアシルパーオキシドとの反応は、一般にジエチルエーテル、ジソプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、n-ペンタン、n-ヘ

11

キサン、シクロヘキサン、リグロイン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素類、水またはそれらの混合物中で行うことができる。反応系中に、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド等の相間移動触媒を1H-1, 2, 3-トリアゾール1モルに対して約0.1モル〜約1モル存在させることにより、本反応の進行を円滑に行うこともできる。反応温度は、通常、約0℃〜約60℃の範囲をとることができる。原料のモル比は任意に設定できるが、1H-1, 2, 3-トリアゾール1モルに対してジアシルパーオキシド約0.2モル〜約10モルの比率で反応を行うのが好ましい。反応終了後の反応液は、有機溶媒抽出、濃縮等の通常の後処理を行い、目的の化合物を得ることができる。必要ならば、クロマトグラフィー、蒸留、再結晶等の通常操作によって精製することもできる。上記の反応で使用されるジアシルパーオキシド*

12

*ドは、たとえば、ジベンゾイルパーオキシド、ジデカノイルパーオキシド、ビス-(3-クロロベンゾイル)パーオキシド、ビス-(2, 4-ジクロロベンゾイル)パーオキシド等をあげることができる。

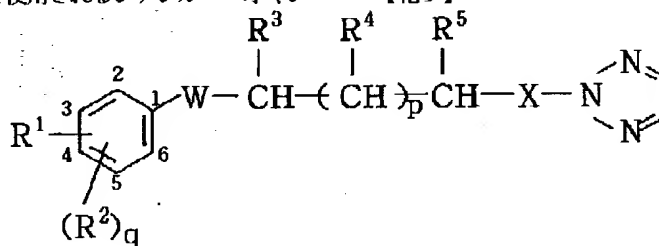
【0037】次に、これらの製造法に準じて製造できる本発明化合物を表1〜4に示す。ただし、これらの化合物は例示のためのものであって、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0038】また、本発明化合物の中で、不斉炭素原子を有する化合物の場合には、本発明化合物は生物活性を有する光学活性なそれぞれの異性体(+) - 体、(-) - 体およびそれらのあらゆる比率の混合物をも含むものである。

【0039】なお、表1、表2、表3および表4に示される本発明化合物は下記の一般式化9で示される。

【0040】

【化9】



【0041】

※ ※【表1】

R^1	$(R^2)_q$	R^3	R^4	R^5	p	W	X
4-OC ₆ H ₅	H	H	-	H	0	O	-
4-OC ₆ H ₅	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₅	H	H	H	H	2	O	-
4-OC ₆ H ₅	H	CH ₃	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₅	H	H	CH ₃	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₅	H	H	H	CH ₃	1	O	-
4-OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	2-C1	H	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₄ (3-CH ₃)	H	H	-	H	0	O	-
4-OC ₆ H ₄ (3-CH ₃)	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₃ (3,5-C1 ₂)	H	H	H	H	1	O	-
4-n-C ₄ H ₉	H	H	-	H	0	O	-
4-n-C ₃ H ₇	H	H	-	H	0	O	-
4-OC ₆ H ₄ (3-C1)	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₄ (3-C1)	2-C1	H	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₅	2-C1	H	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₅	H	H	H	H	1	S	-
4-CH ₂ C ₆ H ₅	2-C1	H	H	H	1	O	-
4-SC ₆ H ₅	H	H	H	H	1	O	-
4-NHC ₆ H ₅	H	H	H	H	1	O	-
4-CH ₂ CH(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	H	1	O	-
4-CH ₂ C ₆ H ₃ (3,5-F ₂)	2-C1	H	H	H	1	O	-

【0042】

* * 【表2】

R ¹	(R ²) _q	R ³	R ⁴	R ⁵	p	W	X
4-CH ₂ OCH ₂ CH (CH ₃) ₂	H	H	H	H	1	O	-
4-OCH (CH ₃) ₂	H	H	H	H	1	O	-
4-OCHCH ₂ (CH ₃) ₂	H	H	H	H	1	O	-
4-OCH (CH ₃) C ₃ H ₇	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₈ H ₁₇	H	H	H	H	1	O	-
4-OCH ₂ C (CH ₃) =CH ₂	H	H	H	H	1	O	-
4-OCH ₂ C (C1) =CH ₂	H	H	H	H	1	O	-
4-OCH ₂ C (CH ₃) ₂	H	H	H	H	1	O	-
4-O (CH ₂) ₂ C1	H	H	H	H	1	O	-
4-OCH ₂ C≡CH	H	H	H	H	1	O	-
3-OC ₈ H ₅	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₈ H ₁₁	H	H	H	H	1	O	-
4-OCH ₂ -cyclo -C ₃ H ₅	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₈ H ₅	2-F	H	H	H	1	O	-
4-OC ₈ H ₅	2-CH ₃	H	H	H	1	O	-
4-OC ₈ H ₅	2,5-Cl ₂	H	H	H	1	O	-
4-OC ₈ H ₅	2-Br	H	H	H	1	O	-
4-OC ₈ H ₄	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₈ H ₂ (2, 4-F ₂)	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₈ H ₄ (3-CH ₃)	H	H	H	H	1	O	-
4-CH ₂ C ₆ H ₄ (3-C1)	H	H	H	H	1	O	-

【0043】

* * 【表3】

R ¹	(R ²) _q	R ³	R ⁴	R ⁵	p	W	X
4-OC ₆ H ₄ (4-OCH ₃)	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₄ (4-OCF ₃)	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₄ (4-SCH ₃)	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₄ (4-n-C ₃ H ₇)	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₄ (4-CN)	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₄ (4-NO ₂)	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₃ (2, 3, 5-F ₃)	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₃ (3-Cl, 5-F)	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₃ (3, 5-F ₂)	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₃ (3, 5-F ₂)	2-Cl	H	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₅	H	H	H	H	1	O	O
4-OC ₆ H ₃ (3, 5-F ₂)	2-Cl	H	-	H	0	O	O
4-OC ₆ H ₃ (3, 5-F ₂)	H	H	-	H	0	O	O
4-OC ₆ H ₅	H	H	-	H	0	O	O
4-OC ₆ H ₄ (3-Cl)	H	H	-	H	0	O	O
4-OC ₆ H ₄ (3-CH ₃)	H	H	-	H	0	O	O
4-OC ₆ H ₅	2-Cl	H	-	H	0	O	O
4-OC ₆ H ₅	2-CH ₃	H	-	H	0	O	O
4-OC ₆ H ₄ (2, 4-F ₂)	H	H	-	H	0	O	O
4-OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	H	H	-	H	0	O	O
4-CH ₂ C ₆ H ₃ (3,5-Cl ₂)	H	H	H	H	1	O	O

【0044】

* * 【表4】

R ¹	(R ²) _q	R ³	R ⁴	R ⁵	p	W	X
4-OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	2-C1	H	-	H	0	O	O
4-CH ₂ CH(C ₂ H ₅) ₂	H	H	-	H	0	O	O
2-CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	H	H	1	O	-
4-CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	-	H	0	O	O
4-CH ₂ OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	-	H	0	O	O
3-OC ₆ H ₅ (3, 5-F ₂)	6-C1	H	H	H	1	O	-
3-OC ₆ H ₄ (3-C1)	6-C1	H	H	H	1	O	-
3-OC ₆ H ₅ (3, 5-F ₂)	H	H	H	H	1	O	-
4-CH ₂ C ₆ H ₅ (3, 5-F ₂)	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₄ (3-CH(CH ₃) ₂)	H	H	H	H	1	O	-
4-OC ₆ H ₄ (3-Br)	H	H	H	H	1	O	-
4-O-cyclo-C ₆ H ₁₁	H	H	-	H	0	O	O
4-CH ₂ OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	-	H	0	O	O
4-CH ₂ OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	2-C1	H	-	H	0	O	O
3-OC ₆ H ₅ (3, 5-F ₂)	H	H	-	H	0	O	O
3-OC ₆ H ₅ (3, 5-F ₂)	6-C1	H	-	H	0	O	O
4-OC ₆ H ₄ (4-F)	2-F	H	-	H	0	O	O
4-OC ₆ H ₅ (3, 5-F ₂)	2-Br	H	-	H	0	O	O
4-OC ₆ H ₅ (3, 4-Cl ₂)	H	H	H	H	1	O	-
4-OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	H	H	H	H	1	O	O
4-OC ₆ H ₄ (3-C1)	H	H	H	H	1	O	O
4-CH ₂ C ₆ H ₅ (3, 5-Cl ₂)	2-C1	H	H	H	1	O	O

【0045】本発明化合物が効果を発揮する害虫類としては、たとえば下記のものあげられる。

【0046】半翅目害虫

トビイロウンカ、セジロウンカ、ヒメトビウンカ等のウンカ類、ツマグロヨコバイ、タイワンツマグロヨコバイ、クロスジツマグロヨコバイ、イナズマヨコバイ、チャノミドリヒメヨコバイ、フタテンヒメヨコバイ等のヨコバイ類、ワタアブラムシ、モモアカアブラムシ等のアブラムシ類、カメムシ類、タバココナジラミ、オンシツコナジラミ等のコナジラミ類、カイガラムシ類、グンバイムシ類、キジラミ類等

【0047】鱗翅目害虫

ニカメイガ(ニカメイチョウ)、コブノメイガ、ノシメコクガ等のメイガ類、ハスモンヨトウ、アワヨトウ、ヨトウガ等のヨトウ類、モンシロチョウ等のシロチョウ類、コカクモンハマキ等のハマキガ類、シンクイガ類、ハモグリガ類、ホソガ類、キバガ類、ドクガ類、ウワバ類、カブラヤガ、タマヤナガ類のアグロティス属害虫(*Agrothis* spp.)、ヘリオティス属害虫(*Heliothis* spp.)、コナガ、イガ、コイガ等

【0048】双翅目害虫

アカイエカ、コガタアカイエカ等のイエカ類、ネツタイシマカ、ヒトスジシマカ等のヤブカ類、シナハマダラカ等のハマダラカ類、ユスリカ類、イエバエ、オオイエバ

*エ等のイエバエ類、クロバエ類、ニクバエ類、ヒメイエバエ、タネバエ、タマネギバエ等のハナバエ類、タマバエ類、ミバエ類、ミギワバエ類、ショウジョウバエ類、チョウバエ類、アブ類、ブユ類、サシバエ類等

【0049】鞘翅目害虫

ウェスタンコーンルートワーム、サザンコーンルートワーム等のコーンルートワーム類、ドウガネブイブイ、ヒメコネガ等のコガネムシ類、コクゾウムシ、イネミズゾウムシ、アズキゾウムシ等のゾウムシ類、チャイロコメノゴミムシダマシ、コクヌストモドキ等のゴミムシダマシ類、キスジノミハムシ、ウリハムシ等のハムシ類、シバンムシ類、ニジュウヤホシテントウ等のエビラクナ属(*Epilachna* spp.)、ヒラタキイムシ類、ナガシンクイムシ類、カミキリムシ類等

【0050】網翅目害虫

チャバネゴキブリ、クロゴキブリ、ワモンゴキブリ、トビイロゴキブリ、コバネゴキブリ等

【0051】総翅目害虫

ミナミキイロアザミウマ、チャノキイロアザミウマ、ハナアザミウマ等

【0052】膜翅目害虫

アリ類、カブラハバチ等のハバチ類等

【0053】直翅目害虫

ケラ、バッタ等

21

【0054】隠翅目害虫

ヒトノミ等

【0055】シラミ目害虫

ヒトジラミ、ケジラミ等

【0056】等翅目害虫

ヤマトシロアリ、イエシロアリ等

等に効果を発揮する。さらにその中でも、半翅目害虫の防除により適し、特に稲作物を加害するウンカ類およびヨコバイ類またはアブラムシ類に対しては特に卓効を示し、すぐれた防除効果を発揮する。

【0057】他に殺虫剤および/または殺ダニ剤を添加することにより、本発明化合物の害虫防除は、より多種の害虫類およびより多様な使用場面への実用的適用が可能となる。適する添加剤としては、例えばフェニトロチオン〔O, O-ジメチル O-(3-メチル-4-ニトロフェニル) ホスホロチオエート〕、フェンチオン〔O, O-ジメチル O-(3-メチル-4-(メチルチオ) フェニル) ホスホロチオエート〕、ダイアジノン〔O, O-ジエチル O-2-イソプロピル-6-メチルピリミジン-4-イルホスホロチオエート〕、クロルピリホス〔O, O-ジエチル O-3, 5, 6-トリクロロ-2-ピリジルホスホロチオエート〕、アセフェート〔O, S-ジメチルアセチルホスホラミドチオエート〕、メチダチオン〔S-2, 3-ジヒドロ-5-メトキシ-2-オキソ-1, 3, 4-チアジアゾール-3-イルメチル O, O-ジメチルホスホロジチオエート〕、エチルチオメトン〔O, O-ジエチル S-2-エチルチオエチルホスホロジチオエート〕、DDVP〔2, 2-ジクロロビニルジメチルホスフェート〕、スルプロホス〔O-エチル O-4-(メチルチオ) フェニル S-プロピルホスホロジチオエート〕、シアノホス〔O-4-シアノフェニル O, O-ジメチルホスホロチオエート〕、サリチオン〔2-メトキシ-4H-1, 3, 2-ベンゾジオキサホスフィニン-2-スルフィド〕、ジメトエート〔O, O-ジメチル-S-(N-メチルカルバモイルメチル) ジチオホスフェート〕、フェントエート〔エチル 2-ジメトキシホスフィノチオイルチオ (フェニル) アセテート〕、マラチオン〔ジエチル (ジメトキシホスフィノチオイルチオ) サクシネート〕、トリクロロホン〔ジメチル 2, 2, 2-トリクロロ-1-ヒドロキシエチルホスホネート〕、アジンホスメチル〔S-3, 4-ジヒドロ-4-オキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアジン-3-イルメチル O, O-ジメチルホスホロジチオエート〕、モノクロトホス〔ジメチル (E)-1-メチル-2-(メチルカルバモイル) ビニルホスフェート〕等の有機リン系化合物。

【0058】BPMC (2-sec-ブチルフェニルメチルカルバメート)、ベンフラカルブ (エチル N-(2, 3-ジヒドロ-2, 2-ジメチルベンゾフラン-7-イルオキシカルボニル (メチル) アミノチオ)-N

22

10 -イソプロピル-β-アラニネート)、プロボキスル〔2-イソプロボキシフェニル N-メチルカルバメート〕、カルボスルファン〔2, 3-ジヒドロ-2, 2-ジメチル-7-ベンゾ〔b〕フラニル N-ジブチルアミノチオ-N-メチルカルバメート〕、カルバリル〔1-ナフチル-N-メチルカルバメート〕、メソミル〔S-メチル-N-〔(メチルカルバモイル) オキシ〕チオアセトイミデート〕、エチオフエンカルブ〔2-(エチルチオメチル) フェニルメチルカルバメート〕、アルジカルブ〔2-メチル-2-(メチルチオ) プロピオンアルデヒド O-メチルカルバモイルオキシ〕、オキサミル〔N, N-ジメチル-2-メチルカルバモイルオキシイミノ-2-(メチルチオ) アセタミド〕等のカーバメート系化合物、

【0059】エトフェンプロックス〔2-(4-エトキシフェニル)-2-メチルプロピル-3-フェノキシベンジルエーテル〕、フェンバレレート〔(RS)-α-シアノ-3-フェノキシベンジル (RS)-2-(4-クロロフェニル)-3-メチルブチレート〕、エスファンバレレート〔(S)-α-シアノ-3-フェノキシベンジル (S)-2-(4-クロロフェニル)-3-メチルブチレート〕、フェンプロバトリン〔(RS)-α-シアノ-3-フェノキシベンジル 2, 2, 3, 3-テトラメチルシクロプロパンカルボキシレート〕、シベルメトリン〔(RS)-α-シアノ-3-フェノキシベンジル (1RS, 3RS)-(1RS, 3RS)-3-(2, 2-ジクロロビニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート〕、ベルメトリン〔3-フェノキシベンジル (1RS, 3RS)-(1RS, 3RS)-3-(2, 2-ジクロロビニル)-2, 2-メチルシクロプロパンカルボキシレート〕、シハロトリン〔(RS)-α-シアノ-3-フェノキシベンジル (Z)-(1RS, 3RS)-3-(2-クロロ-3, 3-トリフルオロプロペニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート〕、デルタメトリン〔(S)-α-シアノ-m-フェノキシベンジル (1R, 3R)-3-(2, 2-ジプロモビニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート〕、シクロプロトリン〔(RS)-α-シアノ-3-フェノキシベンジル (RS)-2, 2-ジクロロ-1-(4-エトキシフェニル) シクロプロパンカルボキシレート〕等のピレスロイド化合物、

【0060】ブアロフェジン〔2-tert-ブチルイミノ-3-イソプロピル-5-フェニル-1, 3, 5-トリアジアジン-4-オン〕等のチアジアジン誘導体、イミダクロプリド〔1-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-ニトロイミダゾリジン-2-イリデンアミン〕等のニトロイミダゾリジン誘導体、カルタップ (S, S'-(2-ジメチルアミノトリメチレン) ビス(チオカーバメート))、チオスクラム〔N, N-ジメ

チル-1, 2, 3-トリチアン-5-イルアミン〕、ペンスタップ〔S, S'-2-ジメチルアミノトリメチレンジ(ベンゼンチオサルフォネート)〕等のネライストキシン誘導体、エンドスルファン〔6, 7, 8, 9, 10, 10-ヘキサクロロ-1, 5, 5a, 6, 9, 9a-ヘキサヒドロ-6, 9-メタノ-2, 4, 3-ベンゾジオキサチエピンオキサイド〕、 γ -BHC〔1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサ-2, 4-ジフルオロフェニル〕-3-(2, 6-ジフルオロベンゾイル)ウレア〕、テフルベンズロン〔1-(3, 5-ジクロロ-2, 4-ジフルオロフェニル)-3-(2, 6-ジフルオロベンゾイル)ウレア〕、フルフェノクスロン〔1-(4-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)-2-フルオロフェニル)-3-(2, 6-ジフルオロベンゾイル)ウレア〕等のベンゾイルフェニルウレア系化合物、アミトラズ〔N, N'-(メチルイミノ)ジメチリジンジ-2, 4-キシリジン〕、クロルジメホルム〔N'-(4-クロロ-2-メチルフェニル)-N, N-ジメチルメタニダミド〕等のホルムアミジン誘導体等があげられる。

【0061】本発明化合物を有害生物防除剤の有効成分として用いる場合は、他の何らの成分も加えず、そのまま使用してもよいが、通常は、固体担体、液体担体、ガス担体、餌等と混合し、必要あれば界面活性剤、その他の製剤用補助剤を添加して、油剤、乳剤、水和剤、水中懸濁剤・水中乳濁剤等のフロアブル剤、粒剤、粉剤、エアゾール、自己燃焼型燐煙剤・化学反応型燐煙剤・多40孔セラミック板燐煙剤等の加熱燐煙剤、ULV剤、毒餌等に製剤して使用する。

【0062】これらの製剤には、有効成分として本発明化合物を、通常、重量比で0.001%~95%含有する。製剤化の際に用いられる固体担体としては、たとえば粘土類(カオリンクレイ、珪藻土、合成含水酸化珪素、ベントナイト、フバサミクレイ、酸性白土等)、タルク類、セラミック、その他の無機鉱物(セリサイト、石英、硫黄、活性炭、炭酸カルシウム、水和シリカ等)、化学肥料(硫安、磷安、硝安、尿素、塩安等)等の微粉40末あるいは粒状物等があげられ、液体担体としては、たとえば水、アルコール類(メタノール、エタノール等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン等)、芳香族炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルナフタレン等)、脂肪族炭化水素類(ヘキサン、シクロヘキサン、灯油、軽油等)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、ニトリル類(アセトニトリル、イソブチロニトリル等)、エーテル類(ジイソプロピルエーテル、ジオキサラン等)、酸アミド類(N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチル

アセトアミド等)、ハロゲン化炭化水素類(ジクロロメタン、トリクロロエタン、四塩化炭素等)、ジメチルスルホキシド、大豆油、綿実油等の植物油等があげられ、ガス担体、すなわち噴霧剤としては、たとえばフロンガス、ブタンガス、LPG(液化石油ガス)、ジメチルエーテル、炭酸ガス等があげられる。

【0063】界面活性剤としては、たとえばアルキル硫酸エステル類、アルキルスルホン酸塩、アルキルアールスルホン酸塩、アルキルアールエーテル類およびそのポリオキシエチレン化物、ポリエチレングリコールエーテル類、多価アルコールエステル類、糖アルコール誘導体等があげられる。

【0064】固着剤や分散剤等の製剤用補助剤としては、たとえばカゼイン、ゼラチン、多糖類(でんぷん粉、アラビアガム、セルロース誘導体、アルギン酸等)、リグニン誘導体、ベントナイト、糖類、合成水溶性高分子(ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸類等)等があげられ、安定剤としては、たとえばPAP(酸性リン酸イソプロピル)、BHT(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、BHA(2-tert-ブチル-4-メトキシフェノールと3-tert-ブチル-4-メトキシフェノールとの混合物)、植物油、鉱物油、界面活性剤、脂肪酸またはそのエステル等があげられる。

【0065】自己燃焼型燐煙剤の基材としては、たとえば硝酸塩、亜硝酸塩、グアニジン塩、塩素酸カリウム、ニトロセルローズ、エチルセルローズ、木粉などの燃焼発熱剤、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、重クロム酸塩、クロム酸塩などの熱分解刺激剤、硝酸カリウムなどの酸素供給剤、メラミン、小麦デンプンなどの支燃剤、珪藻土などの増量剤、合成糊料などの結合剤等があげられる。化学反応型燐煙剤の基材としては、たとえばアルカリ金属の硫化物、多硫化物、水硫化物、含水塩、酸化カルシウム等の発熱剤、炭素質物質、炭化鉄、活性白土などの触媒剤、アゾジカルボンアミド、ベンゼンスルホニルヒドラジン、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ポリスチレン、ポリウレタン等の有機発泡剤、天然繊維片、合成繊維片等の充填剤等があげられる。

【0066】毒餌の基材としては、たとえば穀物粉、植物油、糖、結晶セルロース等の餌成分、ジブチルヒドロキシトルエン、ノルジヒドログアイアレン酸等の酸化防止材、デヒドロ酢酸等の保存料、トウガラシ末等の誤食防止剤、チーズ香料、タマネギ香料等の誘引性香料等があげられる。

【0067】フロアブル剤(水中懸濁剤または水中乳濁剤)の製剤は、一般に1~75%の化合物を0.5~15%の分散剤、0.1~10%の懸濁助剤(たとえば、保護コロイドやチクソトロピー性を付与する化合物)、0~1.0%の適当な補助剤(たとえば、消泡剤、防錆剤、安定化剤、展着剤、浸透助剤、凍結防止剤、防菌剤、防燐

25

剤等)を含む水中で微小に分散させることによって得られる。水の代わりに化合物がほとんど溶解しない油を用いて油中懸濁剤とすることも可能である。保護コロイドとしては、たとえばゼラチン、カゼイン、ガム類、セルロースエーテル、ポリビニルアルコール等が用いられる。チクソトロピー性を付与する化合物としては、たとえばベントナイト、アルミニウムマグネシウムシリケート、キサンタンガム、ポリアクリル酸等があげられる。

【0068】このようにして得られる製剤は、そのままあるいは水等で希釈して用いる。また、他の殺虫剤、殺線虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、除草剤、植物生長調節剤、共力剤、肥料、土壌改良剤、動物用飼料等と混合して、または混合せずに同時に用いることもできる。

【0069】本発明化合物を農業用有害生物防除剤として用いる場合、その施用量は、通常、10アールあたり、0.001gから500gであり、好ましくは0.1gから500gである。乳剤、水和剤、フロアブル剤等を水で希釈して用いる場合は、その施用濃度は通常、0.0001ppm～1000ppmであり、粒剤、粉剤等は何ら希釈することなく製剤のままで施用する。また、防疫用有害生物防除剤として用いる場合には、乳剤、水和剤、フロアブル剤等は、通常水で0.0001ppm～10000ppmに希釈して施用し、油剤、エアゾール、煙煙剤、ULV剤、毒餌等についてはそのまま施用する。

【0070】これらの施用量、施用濃度は、いずれも製剤の種類、施用時期、施用場所、施用方法、害虫の種類、被害程度等の状況によって異なり、上記の範囲にかかわることなく増加させたり、減少させたりすることができる。

【0071】

【実施例】以下、本発明を製造例、製剤例および試験例により、さらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。まず、本発明化合物の製造例を示す。

【0072】製造例1 (化合物(1)の製造法)

無水N,N-ジメチルホルムアミド5mlと、水素化ナトリウム(60%オイルサスペンション)43mg(1.08mM)の混合物中に、1H-1,2,3-トリアゾール74mg(1.07mM)を添加し、30分間攪拌した。次に、3-(4-フェノキシフェノキシ)プロピルブロミド300mg(0.98mM)の無水N,N-ジメチルホルムアミド5ml溶液を滴下した。滴下終了後室温下に5時間攪拌し、反応混合物を酢酸エチル50mlで希釈し、飽和塩化アンモニウム水溶液で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥後、減圧下に濃縮した。得られた油状物をカラムクロマトグラフィーに付し、目的とする2-(3-(4-フェノキシフェノキシ)プロピル)-2H-1,2,3-トリアゾール(化合物(1))170mgを白色結晶状(m.p. 51.1℃)として得た。

【0073】製造例2 (化合物(2)の製造法)

26

無水ジメチルスルホキシド5mlと水素化ナトリウム(60%オイルサスペンション)41mgの混合物中に、1H-1,2,3-トリアゾール71mgを添加し、30分間攪拌した。次に、3-(4-(3-トリルオキシ)フェノキシ)プロピルブロミド300mgの無水ジメチルスルホキシド5ml溶液を滴下した。滴下終了後室温下に3時間攪拌し、反応終了後製造例1と同様の後処理を行い、目的とする2-(3-(4-(3-トリルオキシ)フェノキシ)プロピル)-2H-1,2,3-トリアゾール(化合物(2))140mgを無色油状($n_D^{23.0}$ 1.5733)として得た。

【0074】製造例3 (化合物(3)の製造法)

無水N,N-ジメチルホルムアミド5mlと水素化ナトリウム(60%オイルサスペンション)71mg(1.8mM)の混合物中に、2-ヒドロキシ-2H-1,2,3-トリアゾール150mg(1.8mM)を添加し、30分間攪拌した。次に2-(4-(3,5-ジフルオロフェノキシ)フェノキシ)エチルプロピルブロミド580mg(1.8mM)の無水N,N-ジメチルホルムアミド(5ml)溶液を滴下した。滴下終了後、室温下に5時間攪拌し、反応終了後、混合物を酢酸エチル50mlで希釈し、飽和塩化アンモニウム水溶液で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥後、減圧下に濃縮した。得られた油状物をカラムクロマトグラフィーに付し、目的とする2-(2-(4-(3,5-ジフルオロフェノキシ)フェノキシ)エトキシ)-2H-1,2,3-トリアゾール(化合物(3))253mgを無色油状($n_D^{26.3}$ 1.5542)として得た。

【0075】製造例4 (化合物(4)、(5)、(6)、(7)、(8)の製造法)

3-(4-フェノキシフェノキシ)プロピルブロミドの代わりに3-(4-(3,5-ジフルオロフェノキシ)フェノキシ)-2-メチルプロピルブロミドを用い製造例1と同様の方法および同様の原料のモル比によって、2-(3-(4-(3,5-ジフルオロフェノキシ)フェノキシ)-2-メチルプロピル)-2H-1,2,3-トリアゾール(化合物(4))を得、同様に3-(4-(3,5-ジフルオロフェノキシ)フェノキシ)-3-メチルプロピルブロミドを用い、2-(3-(4-(3,5-ジフルオロフェノキシ)フェノキシ)-3-メチルプロピル)-2H-1,2,3-トリアゾール(化合物(5))を得、同様に4-(4-(3,5-ジフルオロフェノキシ)フェノキシ)ブチルプロピルブロミドを用い、2-(4-(4-(3,5-ジフルオロフェノキシ)フェノキシ)ブチル)-2H-1,2,3-トリアゾール(化合物(6))を得、同様に3-(4-(2,4-ジフルオロフェノキシ)フェノキシ)プロピルブロミドを用い、2-(3-(4-(2,4-ジフルオロフェノキシ)フェノキシ)プロピル)-2H-1,2,3-トリアゾール(化合物(7))を得、同様に3-(4-

27

-(3, 4-ジクロロフェノキシ)フェノキシ]アロピ
ルブロミドを用い、2-[3-{4-(3, 4-ジクロ
ロフェノキシ)フェノキシ}アロピル]-2H-1,
2, 3-トリアゾール(化合物(8))を得る。

【0076】製造例5 (化合物(9)、(10)、(11)の製造法)

2-[4-(3, 5-ジフルオロフェノキシ)フェノキシ]エチル
ブロミドの代わりに3-[4-(1-メチル
アロピキシ)フェノキシ]アロピルブロミドを用い製造
例3と同様の方法および同様の原料のモル比によって、
2-[3-{4-(1-メチルアロピキシ)フェノキシ}アロピ
ル]-2H-1, 2, 3-トリアゾール
(化合物(9))を得、同様に3-[4-(3-クロロ
フェノキシ)フェノキシ]アロピルブロミドを用い、2-
[3-{4-(3-クロロフェノキシ)フェノキシ}アロピ
ル]-2H-1, 2, 3-トリアゾール(化
合物(10))を得、同様に3-[2-クロロ-4-(3, 5-
ジクロロベンジル)フェノキシ]アロピルブロミドを
用い、2-[3-{2-クロロ-4-(3, 5-ジクロ
ロベンジル)フェノキシ}]アロピル]-2H-1, 2, 3-トリ
アゾール(化合物(11))を得る。

28

* 2, 3-トリアゾール(化合物(11))を得る。

【0077】中間体製造例 (2-ヒドロキシ-2H-
1, 2, 3-トリアゾールの製造)

1H-1, 2, 3-トリアゾール10.0gと、60%水
酸化カリウム水溶液60gの混合物中に、攪拌下、0℃
で30%過酸化水素21gを30分間で滴下した。滴下
終了後、さらに攪拌下、同温度で無水フタル酸26.8g
を1時間で少量ずつ添加した。添加終了後、室温下で1
5時間、次いで80℃で1時間攪拌した。反応混合物を
冷却後、0℃で濃硫酸を少量ずつ滴下し、弱酸性とし
た。該混合物に酢酸エチル200mlを加え30分間攪拌
後、セライトを通じ吸引口過した。分液された有機層は
分取され、一方、水層は酢酸エチルでさらに3回抽出さ
れた。得られた酢酸エチル溶液を無水硫酸ナトリウムで
乾燥後、減圧下で濃縮して、目的とする2-ヒドロキシ
-2H-1, 2, 3-トリアゾールを無色油状物($n_D^{24.5}$ 1.5155)として得た。

【0078】上記製造例に準じて製造した上記以外の本
発明化合物のいくつかを化合物番号とともに以下に示

化合物番号(12) 2-[2-(4-フェノキシフェノキシ)エチル]-2H-
1, 2, 3-トリアゾール $m.p.$ 76.5℃

化合物番号(13) 2-[3-{2-クロロ-4-(1-メチルアロピキシ)
フェノキシ}アロピル]-2H-1, 2, 3-トリアゾール
 $n_D^{23.9}$ 1.5300

化合物番号(14) 2-[2-{4-(3-トリルオキシ)フェノキシ}エチ
ル]-2H-1, 2, 3-トリアゾール $n_D^{23.8}$ 1.5762

化合物番号(15) 2-[3-{4-(3, 5-ジクロロフェノキシ)フェノ
キシ}アロピル]-2H-1, 2, 3-トリアゾール $n_D^{23.0}$ 1.5891

化合物番号(16) 2-{2-(4-ブチルフェノキシ)エチル}-2H-1
, 2, 3-トリアゾール $n_D^{23.4}$ 1.5240

化合物番号(17) 2-{2-(4-アロピルフェノキシ)エチル}-2H-
1, 2, 3-トリアゾール $n_D^{23.4}$ 1.5280

化合物番号(18) 2-[3-{4-(3-クロロフェノキシ)フェノキシ}
アロピル]-2H-1, 2, 3-トリアゾール $n_D^{24.4}$ 1.5785

化合物番号(19) 2-[3-{2-クロロ-4-(3-クロロフェノキシ)
フェノキシ}アロピル]-2H-1, 2, 3-トリアゾール
 $n_D^{24.0}$ 1.5832

化合物番号(20) 2-[3-(2-クロロ-4-フェノキシフェノキシ)ア
ロピル]-2H-1, 2, 3-トリアゾール $n_D^{23.9}$ 1.5792

化合物番号(21) 2-[3-(4-ベンジル-2-クロロフェノキシ)アロ
ピル]-2H-1, 2, 3-トリアゾール $n_D^{24.6}$ 1.5789

化合物番号(22) 2-[3-{4-(3, 5-ジフルオロフェノキシ)フェ
ノキシ}アロピル]-2H-1, 2, 3-トリアゾール
 $m.p.$ 70.4℃

化合物番号(23) 2-[3-{2-クロロ-4-(3, 5-ジフルオロフェ
ノキシ)フェノキシ}アロピル]-2H-1, 2, 3-トリアゾール
 $n_D^{24.1}$ 1.5585

化合物番号(24) 2-[3-(4-フェノキシフェノキシ)アロピル]-
2H-1, 2, 3-トリアゾール $n_D^{24.0}$ 1.5664

29

化合物番号(25) 2-[2-(2-クロロ-4-(3,5-ジフルオロフェノキシ)フェノキシ)エトキシ]-2H-1,2,3-トリアゾール

n_D^{26.5} 1.5643

化合物番号(26) 2-[2-(4-フェノキシフェノキシ)エトキシ]-2H-1,2,3-トリアゾール m. p. 76.4℃

化合物番号(27) 2-[3-(2-ベンジルフェノキシ)プロポキシ]-2H-1,2,3-トリアゾール n_D^{23.7} 1.5718

化合物番号(28) 2-[2-(2-クロロ-4-(3-クロロフェノキシ)フェノキシ)エトキシ]-2H-1,2,3-トリアゾール

n_D^{24.3} 1.5937

化合物番号(29) 2-[2-(2-クロロ-4-フェノキシフェノキシ)エトキシ]-2H-1,2,3-トリアゾール n_D^{24.1} 1.5860

【0079】次に製剤例を示す。なお、部は重量部を表し、本発明化合物は前記の化合物番号で記す。

【0080】製剤例1 乳剤

本発明化合物(1)～(29)の各々10部を、キシレン35部およびジメチルホルムアミド35部に溶解し、これにポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル14部およびドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム6部を加え、よく攪拌混合して各々の10%乳剤を得る。

【0081】製剤例2 水和剤

本発明化合物(1)～(29)の各々20部を、ラウリル硫酸ナトリウム4部、リグニンスルホン酸カルシウム2部、合成含水酸化珪素微粉末20部および珪素土54部を混合した中に加え、ジュースミキサーで攪拌混合して20%水和剤を得る。

【0082】製剤例3 粒剤

本発明化合物(2)、(3)、(13)～(21)、(23)～(25)、(27)～(29)の各々5部にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5部、ベントナイト30部およびクレー60部を加え、充分攪拌混合する。次いで、これらの混合物に適量の水を加え、さらに攪拌し、造粒機で製粒し、通風乾燥して5%粒剤を得る。

【0083】製剤例4 粒剤

本発明化合物(1)、(12)、(22)、(26)の各々5部に、合成含水酸化珪素微粉末5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5部、ベントナイト30部およびクレー55部を加え充分攪拌混合する。ついで、これらの混合物に適量の水を加え、さらに攪拌し、造粒機で製粒し、通風乾燥して5%粒剤を得る。

【0084】製剤例5 粉剤

本発明化合物(2)、(3)、(13)～(21)、(23)～(25)、(27)～(29)の各々0.3部、合成含水酸化珪素微粉末1部、凝集剤として商品名 ドリレスB(三共社製)1部、クレー7.7部を乳鉢でよく混合した後に、ジュースミキサーで攪拌混合する。得られた混合物にカットクレー90部を加えて、袋混合し、各々の粉剤を得る。

【0085】製剤例6 粉剤

本発明化合物(1)、(12)、(22)、(26)の各々0.*50

30

*3部と合成含水酸化珪素微粉末0.03部をジュースミキサーでよく攪拌混合した後に、遠心粉碎機で粉碎する。得られた粉碎混合物に合成含水酸化珪素微粉末.097部、凝集剤として商品名 ドリレスB(三共社製)1部およびクレー7.7部を加えて、乳鉢でよく混合した後にジュースミキサーで攪拌混合する。得られた混合物にカットクレー90部を加えて袋混合し、各々の粉剤を得る。

20 【0086】製剤例7 粉剤

本発明化合物(2)、(3)、(13)～(21)、(23)～(25)、(27)～(29)の各々0.3部、有機リン系化合物としてフェニトロチオン2部、合成含水酸化珪素微粉末3部、凝集剤として商品名 ドリレスB(三共社製)1部、クレー3.7部を乳鉢でよく混合した後に、ジュースミキサーで攪拌混合する。得られた混合物にカットクレー90部を加え、袋混合し、各々の粉剤を得る。

【0087】製剤例8 粉剤

本発明化合物(1)、(12)、(22)、(26)の各々0.3部と合成含水酸化珪素微粉末0.03部をジュースミキサーでよく攪拌混合した後に、遠心粉碎機で粉碎する。得られた粉碎混合物に有機リン系化合物としてフェニトロチオン2部、合成含水酸化珪素微粉末2.97部、凝集剤として商品名 ドリレスB(三共社製)1部およびクレー3.7部を加えて、乳鉢でよく混合した後にジュースミキサーで攪拌混合する。得られた混合物にカットクレー90部を加えて袋混合し、各々の粉剤を得る。

【0088】製剤例9 粉剤

本発明化合物(2)、(3)、(13)～(21)、(23)～(25)、(27)～(29)の各々0.3部、カーバメート系化合物としてBPMC(O-sec-ブチルフェニルN-メチルカーバメート)2部、合成含水酸化珪素微粉末3部、凝集剤として商品名 ドリレスB(三共社製)1部、クレー3.7部を乳鉢でよく混合した後に、ジュースミキサーで攪拌混合する。得られた混合物にカットクレー90部を加え、袋混合し、各々の粉剤を得る。

【0089】製剤例10 粉剤

本発明化合物(1)、(12)、(22)、(26)の各々0.3部と合成含水酸化珪素微粉末0.03部をジュースミキサーでよく攪拌混合した後に、遠心粉碎機で粉碎する。得

31

られた粉碎混合物にカーバメート系化合物としてBPMC (O-sec-ブチルフェニル N-メチルカーバメート) 2部、合成含水酸化珪素微粉末2.97部、凝集剤として商品名 ドリレスB (三共社製) 1部およびクレ-3.7部を加えて、乳鉢でよく混合した後にジュースミキサーで攪拌混合する。得られた混合物にカットクレ-90部を加えて袋混合し、各々の粉剤を得る。

【0090】製剤例11 フロアブル剤

本発明化合物(2)、(3)、(13)～(21)、(23)～(25)、(27)～(29)の各々10部を、ポリビニルアルコール6部を含む水溶液40部中に加え、ミキサーで攪拌し、分散剤を得る。この中に、キサンタンガム0.05部およびアルミニウムマグネシウムシリケート0.1部を含む水溶液40部を加え、さらに、プロピレングリコール10部を加えて緩やかに攪拌混合して各々の10%水中乳濁剤を得る。

【0091】製剤例12 フロアブル剤

本発明化合物(1)、(12)、(22)、(26)の各々20部とソルビタントリオレエート1.5部とを、ポリビニルアルコール2部を含む水溶液28.5部と混合し、サンドグラインダーで微粉碎(粒径3μ以下)した後、この中に、キサンタンガム0.05部およびアルミニウムマグネシウムシリケート0.1部を含む水溶液40部を加え、さらにプロピレングリコール10部を加えて攪拌混合して20%水中懸濁剤を得る。

【0092】製剤例13 油剤

本発明化合物(1)～(29)の各々0.1部をキシレン5部およびトリクロロエタン5部に溶解し、これを脱臭灯油89.9部に混合して0.1%油剤を得る。

【0093】製剤例14 油性エアゾール

*30 【表5】

供試化合物	供試濃度 (ppm)	羽化阻害率 (%)
(13)	5	100
(19)	5	100
(20)	5	100
(21)	5	100
(23)	5	100

【0099】なお、供試化合物(21)は供試濃度500 40※播種後8-9日のポット植えのワタ(初生葉期)に、30ml/2ポットの割合で散布した。散布前および散布7日後に植物体上のワタアブラムシの総個体数を調査した。防除効果を表すものとして下記の式により防除効果指数を算出した。

【0100】試験例2 ワタアブラムシに対する試験
製剤例1に準じて得られた供試化合物の乳剤を、水で所定濃度に希釈して、ワタアブラムシ初令幼虫の寄生した※

(7日後の固体数/2ポット)

$$(\text{防除効果指数}) = \frac{(\text{散布前の固体数} / 2 \text{ポット})}{(\text{散布後の固体数} / 2 \text{ポット})}$$

効果判定基準は

A: 防除効果指数が1以下で、増殖抑制効果が十分に認められる。

★B: 防除効果指数が1より大きく、3以下で、増殖抑制効果が認められる。

★50 C: 防除効果指数が3より大きく、少し増殖抑制効果が

32

*本発明化合物(1)～(29)の各々0.1部、テトラメスリン0.2部、d-フェノスリン0.1部、トリクロロエタン10部および脱臭灯油59.6部を混合溶解し、エアゾール容器に充填し、バルブ部分を取り付けた後、該バルブ部分を通じて噴射剤(液化石油ガス)30部を加圧充填して油性エアゾールを得る。

【0094】製剤例15 水性エアゾール

本発明化合物(1)～(29)の各々0.2部、d-アレスリン0.2部、d-フェノスリン0.2部、キシレン5部、脱臭灯油3.4部および乳化剤(アトモス300(アトラスケミカル社登録商標名))1部を混合溶解したものと、純水50部とをエアゾール容器に充填し、バルブ部分を取り付け、該バルブ部分を通じて噴射剤(液化石油ガス)40部を加圧充填して水性エアゾールを得る。

【0095】製剤例16 加熱燻煙剤

本発明化合物(1)～(29)の各々100mgを適量のアセトンに溶解し、4.0cmX4.0cm、厚さ1.2cmの多孔セラミック板に含浸させて加熱燻煙剤を得る。

【0096】次に本発明化合物が、有害生物防除剤の有効成分として有用であることを試験例により示す。なお、本発明化合物に記載の化合物番号で示す。

【0097】試験例1 トビイロウンカ幼虫に対する変態阻害作用

製剤例1に準じて得られた供試化合物の乳剤を、水で所定濃度に希釈して、ポリエチレンカップ植えのイネ苗に、20ml/2ポットの割合で散布した。風乾後、ポットあたりトビイロウンカ3令幼虫を10頭放飼し、10日後に羽化阻害率を求めた。その結果を表5に示す。

【0098】

認められる。

D：防除効果指数が無処理区と同等で、増殖抑制効果が

認められない。

*とした。その結果を表6に示す。

【0101】

* 【表6】

供試化合物	供試濃度 (ppm)	効 果 判 定
(1)	100	B
(3)	100	A
(12)	100	A
(18)	100	A
(19)	100	B
(22)	100	A
(23)	100	A
(24)	100	A
(26)	100	A

【0102】なお、供試化合物(18)は供試濃度10ppmにおいて効果判定B、供試化合物(3)は同供試濃度において効果判定Aを示した。

【0103】試験例3 アカイエカに対する試験

製剤例1に準じて供試化合物を乳剤にし、それを水で200倍に希釈し、その液0.7mlを100mlのイオン交換水に加えた(有効成分濃度3.5ppm)。その中にアカイエカ終令幼虫20頭を放ち、その後餌を与え無処理区がすべて羽化するまで約8日間飼育し、羽化阻害率を調べ※

※た。効果判定基準は

(羽化阻害率)

A：90%以上

B：80%以上90%未満

C：80%未満

とした。その結果を表7および表8に示す。

【0104】

【表7】

供 試 化 合 物	羽 化 阻 害 率
(1)	A
(2)	A
(3)	A
(12)	A
(13)	A
(14)	A
(15)	A
(16)	A
(18)	A
(19)	A

【0105】

★40★【表8】

供 試 化 合 物	羽 化 阻 害 率
(20)	A
(21)	A
(22)	A
(23)	A
(24)	A
(26)	A
(27)	A
無 処 理 区	C

【0106】

【発明の効果】本発明化合物は、半翅目害虫、鱗翅目害虫、双翅目害虫、鞘翅目害虫、網翅目害虫、総翅目害虫 *

* 虫、直翅目害虫、膜翅目害虫、隠翅目害虫、シラミ目害虫、等翅目害虫等に対し、優れた防除効力を有し、害虫防除剤として種々の用途に供し得る。

フロントページの続き

(72)発明者 藤本 博明
兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 梅田 公利
兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内